

UNIVERSITÉ DE PARIS
ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1899-1900

N° 7

SUR LA
PRÉPARATION ET LES PROPRIÉTÉS
DE QUELQUES
Phosphures Métalliques
A HAUTE TEMPÉRATURE

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le Jeudi 21 Décembre 1899.

PAR

Georges MARONNEAU

Né à Angles-sur-l'Anglin (Vienne)

Pharmacien-Major de 2^e classe

Président : M. MOISSAN, professeur.

Juges : MM. VILLIERS-MORIAMÉ, professeur.
LEBEAU, agrégé.

PARIS
JOUBE & BOYER
Imprimeurs de la Faculté de Médecine
15, RUE RACINE, 15

1899

UNIVERSITÉ DE PARIS
ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1899-1900

N° 7

SUR LA
PRÉPARATION ET LES PROPRIÉTÉS
DE QUELQUES
Phosphures Métalliques
A HAUTE TEMPÉRATURE

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le Jeudi 21 Décembre 1899.

PAR

Georges MARONNEAU

Né à Angles-sur-l'Anglin (Vienne)
Pharmacien-Major de 2^e classe

Président : M. MOISSAN, professeur.

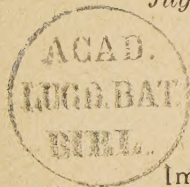
*Juges : MM. VILLIERS-MORIAMÉ, professeur.
LEBEAU, agrégé.*

PARIS

JOUBE & BOYER

Imprimeurs de la Faculté de Médecine
15, RUE RACINE, 15

1899



PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. G. Planchon, Directeur, O *, * I.
A. Milne-Edwards, Assesseur, Membre de l'Institut, C *, * I.
E. Madoulé, Secrétaire, * I.

PROFESSEURS

MM. Planchon, O *, * I.	Matière médicale.
A. Milne-Edwards, Membre de l'Institut, C *, * I.	Zoologie.
Jungfleisch, *, * I.	Chimie organique.
Le Roux, O *, * I.	Physique.
Bouchardat, *, * I.	Hydrologie et Minéralogie.
Prunier, * I.	Pharmacie chimique.
Moissan, Membre de l'Ins- titut, O *, * I.	Chimie minérale.
Guignard, Membre de l'Ins- titut, *, * I.	Botanique générale.
Villiers-Moriamé, * I.	Chimie analytique.
Bourquelot, * I.	Pharmacie galénique.
Beauregard, *, * I.	Cryptogamie.
N	Toxicologie.

Directeur et Professeur honoraire :

M. Chatin, Membre de l'Institut, O *, * I.

Professeurs honoraires :

MM. Berthelot, Membre de l'Institut, G C *, * I.
Marchand, * I. ; Riche, O *, * I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. Berthelot, * A.	MM. Moureu.
Ouvrard, * I.	Coutière.
Radais, * A.	Grimbert.
Lebeau, * A.	Perrot, * A.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. Guerbet.	Chimie générale.
Lextreit, * I.	Chimie analytique.
Guérin, * A.	Micrographie.
Quesneville, * I.	Physique.
Lutz.	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. Chastaing, * I.
Bibliothécaire : M. Dorveaux, * I.

A MONSIEUR HENRI MOISSAN

Membre de l'Institut

Hommage de ma très grande
reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Sur la Préparation et les Propriétés
DE QUELQUES
PHOSPHURES MÉTALLIQUES STABLES
A HAUTE TEMPÉRATURE

Introduction

Les procédés employés pour la préparation des phosphures métalliques sont assez nombreux ; nous citerons parmi les plus usités :

- 1° L'action directe du phosphore sur le métal.
- 2° L'action du phosphore sur les solutions salines.
- 3° L'action de l'hydrogène phosphoré gazeux sur les sels et les dissolutions salines.
- 4° La réduction d'un phosphate ou d'un mélange d'acide phosphorique et d'oxyde métallique par le charbon.

Ce dernier procédé a été récemment repris par M Moissan (1) pour la préparation des phosphures alcalino-terreux en utilisant la température du four électrique.

(1) H. Moissan. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences, T. CXXVIII, p. 737.

En appliquant la même méthode aux phosphates de baryum et strontium M. Jaboin (1) a obtenu les phosphures de baryum et de strontium cristallisés.

Nous nous sommes proposés de rechercher si cette réaction des phosphates sur le charbon à la température du four électrique pouvait être généralisée et constituait un procédé de préparation de phosphures définis.

Nous avons successivement étudiés la réduction des phosphates de cuivre, fer, nickel, cobalt et chrome.

Les essais préliminaires faits dans cette voie nous ont démontré que l'on obtient dans la plupart des cas plutôt un métal phosphoré qu'un phosphure défini.

Toutefois, l'étude de la réduction du phosphate de Cuivre par le charbon, nous a donné des résultats intéressants et nous a montré qu'il existe un phosphure de cuivre, stable au four électrique, que nous avons pu isoler et étudier.

En outre cette constatation nous a fait envisager la possibilité de préparer d'autres phosphures métalliques à l'aide du phosphure de cuivre par une réaction analogue à celle qui a été utilisée par M. Lebeau (2) pour la préparation des siliciures métalliques.

(1) Jaboin. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences. T. CXXIX, p. 762.

(2) P. Lebeau. Comptes-rendus Acad. des Sciences, T. CXXVIII, p. 933.

Ces siliciures très nettement cristallisés prennent naissance quand on dissout dans un excès de siliciure de cuivre fondu le métal dont on veut obtenir le siliciure.

Ce mode opératoire nous a permis de préparer quelques phosphures définis bien cristallisés.

Ce travail a été fait au laboratoire des Hautes-Etudes de M. H. Moissan auquel nous sommes heureux d'adresser nos bien sincères remerciements pour les bienveillants encouragements qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Il nous est agréable de remercier aussi M. Lebeau, professeur agrégé à l'Ecole supérieure de Pharmacie, dont les conseils éclairés nous ont été d'un grand secours.

Nous exposerons le résultat de nos recherches dans l'ordre suivant :

1° Phosphure de Cuivre : Cu^2P ;

2° Phosphure de Fer : Fe^2P ;

3° Phosphure de Nickel : Ni^2P ;

4° Phosphure de Cobalt : Co^2P ;

5° Phosphure de Chrome : Cr P .



CHAPITRE PREMIER

Phosphure de Cuivre

Historique. — L'action du phosphore sur le cuivre a été le premier procédé employé pour la préparation des phosphures de cuivre.

La combinaison du phosphore et du cuivre a été signalée, en 1740, par Margraff, pour la première fois.

Vers 1788, Pelletier (1) et Sage (2) ont également pu réaliser cette combinaison, mais ils n'obtiennent pas de composés définis.

Schrötter (3), en 1849, fit réagir les vapeurs de phosphore sur le cuivre, il réussit par ce moyen à isoler le phosphure Cu^2P .

Hvosleff (4), quelques années plus tard, en 1856,

(1) Pelletier. *Annales de Chimie et de Physique*, 1^{re} Série, T. 1, p. 103 et T. 13, p. 113.

(2) Sage. *Liebig's Annalen*, T. 1, p. 33.

(3) Schrötter. *Setzungsberichte der Akad. d. Wissenschaften in. Wien.*, T. 2, p. 304.

(4) Hvosleff. *Liebig's Annalen*, T. 100, p. 99 et 100.

contrôla ses expériences et eut des résultats identiques.

Abel (1), en 1865, put retirer d'un culot métallique très brillant, plus dur que l'acier, difficile à casser et de densité 6.59, le phosphure Cu^3P ; il en signale une propriété que nous retiendrons : le fer lui enlève presque complètement son phosphore.

En variant les conditions de l'expérience, c'est-à-dire en opérant en tubes scellés, Emmerling (2), en 1879, obtint un culot métallique ayant l'aspect de l'argent, cassant, de densité 5.14, qui chauffé perd une partie de son phosphore et qu'il identifie au phosphure de Rose Cu^2P^2 , phosphure, comme nous le verrons plus tard, qui a été préparé par un procédé différent.

Granger (3) a repris les expériences de Schrotter, Hvosleff et Abel et il a caractérisé, parmi les phosphures qui résultent de l'action du phosphore sur le cuivre, les composés suivants :

1° Le phosphure Cu^3P^2 qui est parfaitement défini et cristallisé en prismes hexagonaux avec modifications sur certaines faces.

Ces cristaux sont gris d'acier, très brillants, durs et cassants.

Chauffés au contact de l'air, ils s'oxydent, per-

(1) Abel. *Journal of the chem. Soc. of London*, T. 18, p. 249.

(2) Emmerling. *Berichte der. d. chem. Gesellschaft*, 152.

(3) Granger. *Thèse doctorat ès. sciences*, 1898.

dent du phosphore et se transforment en se rapprochant plus ou moins de Cu^3P .

Exposés à l'air humide, ils se recouvrent d'une couche de phosphate de cuivre; ils sont solubles dans l'acide azotique; enfin, ils brûlent dans le chlore.

2° Le sous-phosphure Cu^2P qui est gris, doué de l'éclat métallique à cassure cristalline, extrêmement friable.

Il est, en outre, très altérable par la chaleur au rouge-vif, il se transforme en Cu^3P ; l'air humide l'altère; chauffé à l'air, il s'oxyde; les oxydants l'attaquent facilement; l'acide azotique le dissout.

3° Le Biphosphure Cu P^2 qui se présente sous l'aspect de petites aiguilles prismatiques grisâtres qui réfléchissent la lumière et dont la couleur rappelle celle du silicium.

Elles perdent du phosphore quand on les chauffe. Le chlore, le brôme et l'acide azotique les attaquent facilement, l'acide chlorhydrique est presque sans action: enfin, elles s'oxydent au rouge au contact de l'air.

Nous voyons, en résumé, que par l'action du phosphore sur le cuivre, on a pu obtenir les composés suivants :

Cu^2P	Schrotter.
—	Hvosleff.
—	Granger.

Cu^3P Abel.

— Granger.

Cu^2P^2 Emmerling.

Cu^5P^2 Granger.

D'autres réactions ont été aussi utilisées, nous les signalerons également :

On sait que des bâtons de phosphore, plongés dans certaines solutions salines métalliques, se recouvrent d'une poudre noire.

Cette remarque faite par Böttger (1) en 1855 lui donna l'idée de faire agir à chaud le phosphore sur une solution concentrée et fraîchement préparée de sulfate de cuivre.

Il laissa en contact pendant plusieurs mois et recueillit une poudre gris-noire qu'il lava avec une solution de bichromate de potasse contenant de l'acide sulfurique.

Il attribua à ce corps la formule Cu^3P^2 .

De Ruoltz, Montchal et de Fontenay (2) en 1876, ont étudié le produit résultant de l'action du Phosphore sur une solution de sulfate de cuivre..

Le précipité qui se déposait dans le fond des cuves était lavé, séché, puis fondu.

(1) Böttger. — Jahrb. phys. V. zu Frankfurt, T. 56, p. 31.

(2) De Ruoltz, Montchal et de Fontenay. — Comptes rendus de l'Académie des sciences, tome 83, page 783.

Le régule qui provenait de la fonte était gris blanchâtre, de densité 7,764 et contenait 9 pour 100 de phosphore.

Chauffé pendant plusieurs heures dans un creuset brasqué il perdait à peine quelques millièmes de phosphore, sa stabilité était très grande, sa cassure cristalline à grains fins, analogue à celle de l'acier.

Sidot (1) a repris l'expérience de Böttger en mettant des bâtons de phosphore dans une solution froide de sulfate de cuivre.

Après plusieurs mois la surface de ces bâtons de phosphore était recouverte de phosphure Cu^3P^2 en cristaux octaédriques.

Senderens (2), en 1887, chauffa en tube scellé du phosphore rouge avec une solution de nitrate de cuivre, solution qui fut remplacée par Granger (3), en 1898, par une solution ammoniacale de phosphite de cuivre.

Senderens constata la présence d'un phosphure Cu^5P^2 qui lui paraît être un mélange de plusieurs, probablement Cu^3P^2 et Cu^2P^2 .

Granger obtint une poudre grise cristalline qui a l'aspect de la plombagine.

(1) Sidot. — Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, tome 14, p. 1454.

(2) Senderens. — Comptes-rendus, Académie des Sciences tome 104, page 175.

(3) Granger. — Comptes-rendus, Académies des Sciences, tome 117, page 231.

Elle est très oxydable, le chlore, le brome l'attaquent, elle est soluble dans l'acide azotique, peu attaquable par l'acide chlorhydrique ; chauffée à l'air elle se transforme en phosphate ; il la considère comme le composé défini Cu_5P^2 .

Il résulte donc de cet exposé de recherche que par l'action du phosphore sur les solutions de sels de cuivre on obtient les phosphures :

Cu^3P^2	Böttger	
—	Sidot	
Cu^5P^2	Senderens....	Cu^3P_2
—		Cu^2P_2
—	Granger	

L'hydrogène phosphoré a été également employé pour préparer les phosphures de cuivre.

Rose (1) dans le cours de ses recherches, vers 1828, en vue d'étudier l'analogie de constitution entre le phosphure d'hydrogène et l'ammoniaque avait remarqué qu'en faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré sur des chlorures cuivreux il se forme un dépôt et qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Ce dépôt renfermait du phosphore et du cuivre, il essaya alors de préparer un phosphure de cuivre en faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré

(1) Rose. Poggendorffs Annalen, T. 4. p. 110.

T. 6, p. 209.

sur de l'oxyde de cuivre chauffé à basse température, il ne décrit pas de composés définis.

A la même époque vers 1831, Buff (1), et Landgreëbe substituèrent à l'oxyde de cuivre une solution ammoniacale de sulfate de cuivre.

Ils examinèrent le précipité qui s'était formé ; d'après Buff ce serait le phosphure Cu_3P_2 corps qui se décompose en présence de l'eau et de l'air en cuivre métallique et acide phosphorique.

D'après Landgreëbe, il serait plus fusible que le cuivre et contiendrait 36.72 pour 100 de phosphore.

Rose (2) reprit ses expériences précédentes, en opérant avec du chlorure ou du sulfure cuivreux au lieu d'oxyde, il identifia le composé isolé au corps de Buff.

Winkler (4) puis après Kulisch (5) en 1885, isolèrent, dans l'action de l'hydrogène phosphoré sur le chlorure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique et le chlorure de sodium, le phosphure Cu_3P .

Il leur a été impossible d'obtenir en opérant ainsi le phosphure Cu_3P_2 .

En résumé le phosphure d'hydrogène réagissant

(1) Buff. Poggendorff's Annalen. t. 16, p. 366 et T. 22, p. 254.

(2) Landgreëbe. Schweigger Seidel's Jahrb, t. 23, p. 463 et t. 3, p. 193.

(3) Rose. Poggendorff's Annalen, t. 14, p. 188 et t. 24, p. 291.

(4) Winkler. Poggendorff's Annalen, t. 3, p. 443.

(5) Kulisch. Inaug. Diss Berlin Liebig's Annalen, t. 231. p.

sur les sels de cuivre dans différentes conditions a donné les phosphurés.

Cu^3P_2	Buff
—	Landgreëbe
—	Rose
Cu^2P	Winkler
—	Kulisch

Nous signalerons également un phosphuré que Granger (1) a préparé en faisant passer un courant de trichlorure de phosphore entraîné par un gaz inerte sur des spirales de cuivre chauffées au rouge et auquel il attribue la formule Cu P^2 .

Enfin la réduction d'un phosphate par le charbon, ou d'un oxyde métallique et d'acide phosphorique, qui nous intéresse plus particulièrement, a été employée dès 1788, par Pelletier (2).

Il chauffa à la température de fusion un mélange d'acide phosphorique vitreux de cuivre et de charbon; le culot qu'il a retiré du creuset était blanchâtre, quelquefois irrisé et altérable à l'air.

Sage (3), en 1792, puis Berthier, en 1826, répéta l'expérience en chauffant dans un feu de forge un mélange de phosphate de chaux de quartz pulvérisé de borax et de charbon.

(1) Granger. Thèse Doctorat-Es-sciences. 1898.

(2) Pelletier. Annales de chimie, t. 1, p. 103.

id. id. id. et de physique, 1^{re} série,
t. 13, p. 113.

(3) Sage. Liebig's Annalen.

Après fusion la masse est rouge pâle s'il y a peu de phosphore et gris d'acier s'il y en a davantage ; la surface présente des apparences cristallines, la densité est de 7.122.

Ils n'ont pas réalisé de composés définis, ce n'est que quelques années plus tard, en 1849, que Schrötter (1) et Hvosleff (2) purent caractériser le phosphure Cu^3P , qu'ils préparèrent, Schrötter en chauffant le phosphure Cu^2P avec du charbon, Hvosleff en chauffant le même mélange sous une couche de borax dans le four à vent.

D'après Schrötter ce phosphure est blanc d'argent très brillant et très cassant, sa densité est de 6.75, il est soluble dans l'acide azotique.

D'après Hvosleff il est blanc d'argent, très friable, sa densité est de 6.59.

En fondant sous une couche de borax un mélange de laiton d'acide phosphorique et de charbon, il constate la présence du phosphure Cu^2P^2 . Il n'en donne aucun caractère, pas plus que Sidot de son « phosphure-type » qu'il prépare en chauffant dans un creuset à la température de fusion, un mélange de phosphate acide de chaux, d'oxyde de cuivre et de charbon.

Le dernier qui ait cherché à appliquer cette réac-

(1) Schrötter. Sitzungsberichte der Akad. d. Wissenschaften in Wien, t. 2, p. 304.

(2) Hvosleff. Liebig's Annalen, t. 100, p. 99 et 100.

tion est Priwoznik (1), en 1886, qui, en réduisant le phosphate de cuivre par le charbon dans un creuset couvert, a retiré du culot métallique un phosphure $\text{Cu}^3 \text{P}^2$ non attaquable à l'air, très cassant, gris d'acier plus dur que le cuivre et le fer, mais moins que l'acier.

Les phosphures signalés comme prenant naissance dans la réduction des phosphates par le charbon seraient donc :

$\text{Cu}^3 \text{P}^2$ Priwoznich

$\text{Cu}^2 \text{P}$ Hvosleff

— Schrötter.

$\text{Cu}^2 \text{P}^2$ Hvosleff

Tel était l'état de la question lorsque nous avons commencé nos expériences.

Réduction du phosphate de cuivre par le charbon.

Nous avons préparé du phosphate de cuivre chimiquement pur par la décomposition d'une solution de sulfate de cuivre par une solution de phosphate de soude pur.

Le précipité lavé, séché, puis calciné a été mélangé avec du coke de pétrole dans la proportion de :

Phosphate de cuivre.....	400
Coke de pétrole.....	100

(1) Priwoznick B. a H. Jahrb. 1886, 1.
Maronneau

Cette poudre triturée avec de l'essence de térébenthine a été comprimée puis séchée au four Perrot.

Ces agglomérés ont été chauffés dans le four électrique à creuset alimenté par un courant de 900 ampères sous 45 volts.

Après chaque expérience nous avons retiré du creuset un culot métallique bien fondu, ayant une cassure cristalline et dont la couleur varie suivant la durée de la chauffe du gris blanc au gris bleu.

Si l'on examine avec attention ces culots métalliques on remarque qu'ils sont formés de cristaux du phosphore enchâssés dans du cuivre métallique.

Nous avons, tout naturellement, cherché à isoler ces cristaux qui devaient appartenir à un composé de phosphore et du cuivre, stable à cette température élevée.

L'analyse nous a permis de constater que la composition des produits obtenus au four électrique, par la réduction du phosphate de cuivre par le charbon, était variable suivant la durée de la chauffe.

Nous donnons ici les résultats :

Durée de la chauffe	Cuivre		Phosphore		Insoluble	
	I	II	I	II	I	II
3 minutes..	89.19	89.39	6.70	6.57	3.88	3.59
3 minutes..	90.32	90.58	8.53	8.54	2.10	1.93
5 minutes..	93.37	93.40	3.80	3.74	3.92	2.70

Les nombreux essais que nous avons faits pour

isoler les cristaux de phosphure contenus dans la masse fondue, nous ont conduit à nous servir de la méthode électrolytique qui est souvent employée dans ce genre de recherches.

L'appareil que nous avons employé se compose de deux piles de Daniell et d'une cuve électrolytique remplie d'une solution de sulfate de cuivre saturée à froid ; on a placé au pôle positif une lame de platine et au pôle négatif un fil de platine qui supporte le corps à électrolyser.

Nous avons recueilli, au bout de quelques jours, une poudre noire cristalline que nous avons lavée à l'eau distillée, l'alcool et l'éther, puis séchée.

La présence du graphite ayant été constatée dès nos premières analyses nous l'avons séparé par le bromoforme, de la poudre cristalline qui a été de nouveau lavée à l'éther puis séchée.

L'analyse de ces cristaux nous a donné :

	I	II	Théorie
	—	—	pour Cu^2P .
Cuivre.....	80. 55	79. 95	80. 38
Phosphore.....	18. 40	19. 32	19. 62

La facilité avec laquelle nous avons isolé ce phosphure, nous a incité à rechercher s'il n'existerait pas dans le phosphure du commerce chauffé au four électrique.

Nous avons réduit en poudre grossière du phos-

phure de cuivre de commerce dont nous avons fait préalablement l'analyse et qui contenait :

	I.	II.
Cuivre.....	87. 78.	88. 25
Phosphore.....	10. 65.	10. 69
Silice.....	65.	59
Fer.....	34.	37

Le phosphure a été chauffé pendant 3 minutes avec un courant de 900 ampères sous 45 volts.

Le culot métallique a été mis à la cuve électrolytique et les cristaux que nous avons recueilli ont donné à l'analyse :

	I	II	Théorie pour Cu ² P
Cuivre.....	80.53	79.12	80.38
Phosphore .	18.62	19.03	19.62

Les cristaux sont identiques à ceux que nous avons obtenus en partant du phosphate de cuivre et du charbon ; ils contiennent un peu de siliciure de fer.

Il est assez difficile de caractériser ces cristaux ; on en distingue cependant quelques-uns à contours très nets.

Propriétés. — Le sous-phosphure de cuivre a l'aspect d'une poudre noire, cristalline, qui, chauffée

dans un courant d'hydrogène à 1000°, perd une petite quantité de phosphore et devient gris-fer.

Le fluor l'attaque avec incandescence ; il se dégage du fluorure de phosphore et il se forme du fluorure de cuivre fondu blanc présentant les caractères du fluorure de cuivre fondu préparé par M. Poulenc (1).

Le chlore, le brôme et l'iode ne l'attaquent pas à froid ; à chaud l'iode l'attaque avec incandescence au-dessous du rouge sombre en donnant de l'iodure de phosphore et un phosphure.

Il s'oxyde légèrement à chaud dans l'oxygène.

L'air humide et l'eau sont sans action sur lui.

A la température de fusion du soufre il y a une réaction violente avec incandescence et formation de sulfure de cuivre.

A froid les acides l'attaquent difficilement sauf l'acide azotique dans lequel il est entièrement soluble à chaud.

Il est soluble dans l'eau régale et dans l'acide fluorhydrique mélangé d'acide azotique ; l'acide chlorhydrique l'attaque à peine ainsi que l'acide sulfurique.

Les acides acétique et fluorhydrique ne l'attaquent ni à froid ni à chaud.

Analyse.—Nous avons dissous le phosphure de

(1) C. Poulenc. — Annales de phys. et chim. 7^e série t. 2.

cuivre dans l'acide azotique, évaporé presque à siccité et repris par l'eau distillée. Dans cette solution le cuivre a été précipité par l'hydrogène sulfuré et dans le liquide filtré l'acide phosphorique a été dosé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Le phosphure Cu^2P est donc le composé du cuivre stable à haute température et il rend possible, ainsi que nous l'avions dit antérieurement, la préparation des phosphures des métaux susceptibles de déphosphorer le cuivre et particulièrement le fer, puisqu'Abel avait déjà remarqué que ce métal présentait pour le phosphore plus d'affinité que le cuivre.

Aussi nous avons choisi de préférence pour poursuivre nos recherches le fer et les métaux voisins.



CHAPITRE II

Phosphure de Fer Fe^2P

Historique. — La réduction des phosphates de fer par le charbon a été observée d'abord en métallurgie par Meyer (1) et Bergmann (2).

Klaproth et Scheele montrèrent que les propriétés des fontes particulières signalées par Meyer et Bergmann provenaient de minerais phosphorés.

L'union directe du fer et du phosphore est relativement facile et a permis de préparer des phosphures de ce métal.

Hvosleff et Struve ont obtenu le composé Fe^2P .

Sidot (3) en faisant passer des vapeurs de phosphore sur du fil de clavecin chauffé au rouge a retiré de la masse fondue des cristaux octaédriques qui ont la couleur et la dureté de l'acier et dont la formule est Fe^8P .

(1) Meyer, *Schriften d. Berl. Ges. naturl. Fr.* T. 2, p. 334.

(2) Bergmann, *Opusc. Phys.* T. J. p. 109.

(3) Sidot, *Compt. rend. Acad. sc.* t. 74 p. 1425.

Plus récemment Granger a préparé le phosphure Fe^2P^3 en faisant passer des vapeurs de phosphore sur du chlorure ferrique.

Les phosphates de fer sont susceptibles d'être réduits par l'hydrogène, Struve (1), Freese (2) qui employèrent cette réaction séparément ;

Struve, le phosphure Fe^4P^3 en réduisant le phosphate ferrique.

Freese, le phosphate Fe^3P^1 en faisant passer le courant d'hydrogène sur le fer métallique, le bisulfure ou le chlorure de fer.

L'hydrogène phosphoré réagit également sur le fer. Granger (3) a pu isoler ainsi le phosphure de Freese en faisant passer des vapeurs de trichlorure de phosphore sur le fer réduit de l'oxalate.

La réduction des phosphates de fer par le charbon a été étudiée par un grand nombre de chimistes.

Berzélius, Pelletier (4) et Berthier (5) ont obtenu le phosphure Fe^2P .

A la température du haut-fourneau, Boblique (6) signale un phosphure contenant 20 pour 100 de phos-

(1) Struve. Jahresbericht. 1860-67.

(2) Freese Poggendorff's Annalen T. 132 p. 225.

(3) Granger. Thèse doctorat ès-sciences. 1898.

(4) Pelletier. Comp. Rend. Acad. Sc. T. 2, p. 148.

(5) Berthier. Annales de Chimie, 2^e série. T. 33, p. 180.

(6) Boblique. Société Chimique, 2^e série, T. 5, p. 247. —
Comp. rend. Acad. Sc. T. 74, p. 1427.

phore, qu'il prépare en chauffant du minerai de fer des Ardennes avec du phosphate de chaux.

Il prétend avec Gmelin que le phosphure Fe^4P n'existe pas.

Nous avons repris l'action du charbon sur le phosphate de fer au four électrique ; nous avons obtenu des fontes phosphorées et nous avons préféré, pour obtenir un composé défini, utiliser le phosphure de cuivre.

Préparation du phosphure de fer Fe^2P

Nous avons fait un mélange de :

Phosphure de cuivre	100
Limaille de fer	10

Nous avons chauffé ce mélange au four électrique pendant 4 minutes avec 900 ampères sous 45 volts.

Le culot retiré du creuset était bien fondu, très dur, à cassure cristalline.

Le phosphure de cuivre que nous avons mis en expérience et qui nous a servi pour faire nos essais suivants, présentait la composition suivante :

	I	II
	—	—
Cuivre	90.12	89.95
Phosphore	9.87	9.95

Après quelques essais, nous avons reconnu qu'il suffisait, pour isoler le phosphure de fer, de traiter le culot par l'acide azotique concentré et chaud, jusqu'à ce qu'on ne puisse plus constater la présence du cuivre dans les liquides. Il reste une masse cristallisée qui, lavée avec soin, puis séchée, est constituée par le phosphure Fe^2P pur.

Propriétés. — Ces cristaux ont l'aspect d'aiguilles très brillantes, de couleur gris blanchâtre. Leur densité est de : 6.57

Ils sont insolubles dans tous les acides, sauf dans l'acide fluorhydrique mélangé d'acide azotique.

Le chlore, le brome et l'iode ne les attaquent pas à froid.

Le chlore les attaque à chaud.

Ils brûlent dans l'oxygène.

Le soufre fondu ne les attaque pas. Ces propriétés les identifient au phosphure de fer Fe^2P précédemment connu.

Analyse. — Le phosphure est fondu dans un creuset de platine avec un mélange d'azotate de potasse et de carbonate de soude ; après refroidissement, la masse fondue est reprise par l'eau et filtrée.

L'oxyde de fer recueilli sur le filtre est dissout par l'acide chlorhydrique reprecipité par l'ammoniaque filtré à nouveau, lavé, séché et pesé à l'état d'oxyde.

Dans la liqueur provenant de la première opéra-

tion, l'acide phosphorique est précipité par la mixture magnésienne.

Voici les résultats de l'analyse :

	I	II	Théorie pour Fe ₂ P
	—	—	—
Fer.....	77.80	78.10	78.31
Phosphore...	21.95	21.17	21.69



CHAPITRE III

Phosphure de Nickel : Ni^2P

Historique. — Le Nickel s'unit avec une grande facilité au phosphore.

Pelletier (1), dès 1792, le constata et entreprit une série de recherches en appliquant au nickel les mêmes procédés qui lui avaient servi pour le cuivre.

Il signale un phosphure qui, d'après lui, serait le phosphure Ni^5P^3 .

Granger (2) a préparé ce corps cristallisé par l'action des vapeurs de trichlorure de phosphore sur le nickel ; le même auteur a obtenu le composé Ni^2P^3 en faisant passer des vapeurs de phosphore sur le chlorure de nickel anhydre à la température de 500° .

D'après Rose (3), le phosphure Ni^3P^2 résulterait de l'action de l'hydrogène phosphoré sur le chlorure, le sulfure ou le biphosphate de nickel. Schrotter (4) a constaté le fait.

(1) Pelletier. — Annales de Chimie, 1^{re} série, t. 13, p. 135.

(2) Rose. — Poggendorf's Annalen, t. 24, p. 332.

(3) Granger. — Thèse doct. ès. sc., 1878.

(4) Schrötter. — Sitzungsberichte der Akad. d. Wissenschaften in Wien, t. 2, p. 304.

Le phosphure Ni^2P a été séparé par Struve (1) dans la réduction du phosphate de nickel par l'hydrogène.

Enfin la réduction d'un phosphate de nickel par le charbon a été tentée par Pelletier (2) et Berthier (3) ; le produit résultant était blanc d'argent, cassant, en lamelle (Berthier) ou en aiguilles non magnétiques (Pelletier), il répondait au phosphure Ni^5P^2 .

Nous avons étudié cette réaction au four électrique.

Nous avons préparé et aggloméré comme précédemment un mélange renfermant :

Phosphate de nickel..... 250

Coke de pétrole..... 75

Ce mélange a été chauffé au four électrique pendant 4 minutes avec un courant de 900 ampères sous 45 volts.

On a retiré après refroidissement un culot métallique bien fondu, à cassure cristalline, de couleur blanchâtre. L'analyse nous a conduit à la formule Ni^2P .

Dans le but d'obtenir ce corps en cristaux isolés nous avons employé le phosphure de cuivre et le nickel dans les proportions de :

Phosphure de cuivre pur..... 100

Limaille de nickel..... 10

(1) Struve. — Jahresberichte (Vieworg und Sohn) 1849, 246.

(2) Pelletier. — Annales de chimie, 1^{re} série, t. 13, p. 135.

(3) Berthier. — Annales des mines, 1832.

Le mélange a été chauffé au four électrique pendant 4 minutes avec 900 ampères sous 45 volts.

La masse était bien fondue très dure à casser, la cassure est parsemée de cristaux très brillants.

Pendant nos essais pour les isoler de la masse nous avons remarqué que l'acide azotique concentré et chaud dissout le phosphure de cuivre et laisse déposer les cristaux.

Ces cristaux comme le produit résultant de la réduction du phosphate par le charbon répondent à la formule $\text{Ni}^2 \text{P}$.

Propriétés : Le phosphure de nickel, Ni_2P , est cristallisé en aiguilles très brillantes gris-clair. Sa densité est de : 6,3.

Chauffé dans un courant d'hydrogène à 1000° il perd du phosphore.

Il est inaltérable dans l'air et dans l'eau. Il brûle au contact de l'hydrogène.

Le fluor l'attaque à chaud.

Le chlore l'attaque à chaud avec une vive incandescence.

Il est insoluble dans tous les acides, sauf dans le mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique.

Analyse : Le phosphure a été fondu dans une capsule de platine avec un mélange de carbonate de soude et de potasse jusqu'à fusion tranquille.

La masse a été reprise par l'eau après refroidissement.

L'oxyde de nickel a été recueilli sur un filtre lavé, séché, calciné et pesé.

Dans la solution l'acide phosphorique a été dosé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Les résultats sont :

1° *Produits résultant de la réduction par le charbon :*

	I	II	Théorie pour Ni 2 P
	—	—	—
Nickel	78.60	79.40	79.20
Phosphore	20.90	20.30	20.80

2° *Produit préparé par le phosphure de cuivre et le nickel :*

	I	II	III	Théorie pour Ni 2 P
	—	—	—	—
Nickel	79.39	79.31	78.70	79.20
Phosphore . .	20.50	20.60	21.00	20.80



CHAPITRE IV

Phosphure de Cobalt : Co^2P .

Historique : L'histoire des phosphures de Cobalt ne se sépare guère de celle des phosphures de nickel ; nous signalerons pour mémoire les noms de Pelletier (1) et Berthier (2) qui caractérisèrent le phosphure Co^3P^2 .

De Schörtter (3) qui signale le phosphure Co^4P^3 .

De Rose (4), qui isola le phosphure Co^3P^2 .

Enfin Granger (5), qui étudie les phosphures Co^2P et Co^2P^3 .

La préparation du phosphure de nickel par le phosphure de cuivre ayant été relativement facile nous l'avons de suite utilisée pour le composé correspondant de Cobalt.

(1) Pelletier. Annales de chimie, 1^{re} série, t. 13, p. 135.

(2) Berthier. Annales des mines, 1832.

(3) Schrötter. Sitzungsberichte Wien, t. 2, p. 304.

(4) Rose. Poggendorff's. Annalen, t. 24, p. 333.

(5) Granger. Thèse doct. ès. Sc. 1898.

Nous avons préparé un mélange de .

Phosphure de cuivre p. 200.

Cobalt — 60.

que nous avons chauffé au four électrique pendant 4 minutes avec 900 ampères sous 45 volts.

Le culot était bien fondu métallique à cassure cristalline.

Nos premiers essais nous ont montré que le phosphure de cobalt était soluble dans l'acide azotique concentré et chaud. Nous avons dû, pour le séparer du phosphure de cuivre, avoir recours à l'acide azotique dilué au $1/3^e$ dont nous avons prolongé l'action jusqu'à ce qu'il n'enlève plus de cuivre.

Nous avons jeté sur un filtre lavé séché, et nous avons constaté que le produit répondait à la formule Co^2P .

Propriétés. — Le phosphure de cobalt est cristallisé en aiguilles en tout semblables à celles du phosphure de Nickel.

La densité est de 6.4.

Chauffé dans un courant d'hydrogène à 1000, il perd du phosphore.

Il est inaltérable dans l'air et dans l'eau.

Le fluor l'attaque vivement à chaud.

Le chlore, le brôme et l'iode ne l'attaquent pas à froid, à peine à chaud.

Il est soluble dans l'acide azotique concentré, et

dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique.

Les acides acétique, chlorhydrique, sulfurique, etc., l'attaquent à peine.

Analyse : Le phosphure a été dissout dans l'acide azotique concentré, évaporé presque à siccité et repris par l'eau.

Le cobalt a été précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque et pesé à l'état d'oxyde. Dans la liqueur, le phosphore a été dosé par la mixture magnésienne.

Voici les résultats des dosages :

	I	II	III	Théorie par Co ² P.
	—	—	—	—
Cobalt	79.41	79.61	79	19.20
Phosphore .	20.09	20.20	21	20.80



CHAPITRE V

Phosphure de Chrôme CrP

Historique. — Les combinaisons du chrôme avec le phosphore ont été peu étudiées.

Rose (1) prépare le phosphure CrP en faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré sur du chlorure de chrôme chauffé.

Martius (2) en dirigeant des vapeurs de phosphore sur du chrômate de potasse.

Enfin Granger (3) substitue au chrômate du chlorure chrômique.

Le phosphure, de Rose, est gris noir insoluble, dans l'acide chlorhydrique et presque insoluble dans l'acide azotique et l'eau régale.

Celui de Martius est une poudre grise, fusible en globules métalliques dans un four à vent. Insoluble dans tous les acides, il brûle dans l'oxygène et le

(1) Rose. Poggendorff's Annalen, T. 24, p. 333.

(2) Martius. Liebig's, Annalen, T. 103, p. 83.

(3) Granger. Th. Doct. Es-sciences, 189°.

chlore en donnant du chlorure ferrique, fondu avec la potasse il laisse dégager de l'hydrogène et non de l'hydrogène phosphoré.

Celui de Granger est gris, il a une structure graphitoïde et l'aspect du charbon de cornues.

Il est insoluble dans tous les acides, le chlore l'attaque avec incandescence, il se dissout lentement dans la potasse en fusion.

Voici les chiffres que ces trois auteurs donnent pour la composition de ce phosphure :

	Rose.	Martin.	Granger.
	—	—	—
Chrôme.....	64. 4	62. 5	62. 87
Phosphore	35. 6	34. 5	36. 24

Berzélius paraît avoir essayé la réduction du phosphate de chrôme par le charbon sans grands résultats. D'après Granger, cette réaction ne donne pas de composés définis au four électrique, mais un métal phosphoré.

Profitant de ces essais nous avons préféré employer de suite le phosphure de cuivre.

Nous avons fait un mélange de :

• Phosphure de cuivre concassé.....	100
Chrôme (1) concassé.....	10

(1) Le chrôme que nous avons utilisé dans ces essais avait été préparé par le procédé indiqué par M. Moissan. C.-R. de l'Académie des Sciences.

Que nous avons chauffé au four électrique pendant 4 minutes avec un courant de 900 ampères sous 45 volts.

La masse métallique retirée du creuset était assez friable, sa cassure cristalline.

Nous lui avons appliqué le traitement de l'acide azotique concentré, qui nous avait donné de bons résultats antérieurement ; et nous avons recueilli un précipité composé de cristaux. Nous les avons jetés sur un filtre lavé et séché ils répandent à la formule CrP .

Propriétés.— Ils sont de couleur gris-terne avec l'aspect graphitoïde ; ils sont insolubles dans tous les acides, sauf dans le mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique ; leur densité est de 5.71.

Le chlore les attaque à chaud. Le brome l'iode et le soufre en fusion ont peu d'action.

Analyse. — Le phosphore est fondu dans une capsule de platine avec un mélange d'azotate de potasse et de carbonate de soude ; après refroidissement la masse est reprise par l'eau et le phosphore précipité dans la solution par la mixture magnésienne.

Le phosphate ammoniaco-magnésien est séparé par filtration et, dans le liquide, le chrome est précipité par l'ammoniaque.

On sait que dans ces conditions l'oxyde de chrome entraîne une certaine quantité de magnésie qui fausse les résultats ; pour l'éliminer, le précipité est

fondu avec du carbonate de soude et du carbonate de potasse ; la masse est reprise par l'eau et dans la solution le chrome est reprécipité par l'azotate mercurieux ; par calcination on obtient le chrome sous forme d'oxyde ; les cristaux ont donné à l'analyse :

	Théorie pour		
	I	II	CrP
Chrome....	63.02	62.92	62.93
Phosphore..	36.35	36.87	37.07



Conclusions

En résumé l'application du four électrique peut donner directement des phosphures définis ainsi que nous l'avons constaté dans le cas du nickel ; mais quoique certains phosphures présentent une grande stabilité, ils paraissent dissociable à ces températures élevées et il se produit dans ce cas un mélange de métal et de phosphore, en quelque sorte une fonte phosphorée.

Nous avons par l'action du phosphure de cuivre sur le fer, le nickel, le cobalt et le chrome, préparé les composés phosphorés définis et stables de ces métaux.

Ces corps qui existent encore à l'état de solution dans le phosphure de cuivre à haute température ont une composition relativement simple, ce sont



Ces composés avaient été obtenus, antérieurement par d'autres procédés, mais leurs conditions de formation et de stabilité étaient à notre avis insuffisamment établies.

Nous devons les considérer comme les composés phosphorés les plus stables de ces métaux.

Vu bon à imprimer :
Le Président de la Thèse,
Henri MOISSAN.

Vu :
Le Directeur de l'École,
G. PLANCHON.

Vu et permis d'imprimer ;
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.

